

⑫ 公開特許公報(A) 平3-145485

⑤ Int. Cl.⁹
C 07 D 323/06識別記号 庁内整理番号
7822-4C

⑬ 公開 平成3年(1991)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 トリオキサンの製造方法

⑯ 特 願 平1-283049

⑰ 出 願 平1(1989)11月1日

⑱ 発 明 者 近 藤 真 佐 雄 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地1 旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 森 下 廣 久 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地1 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

トリオキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ホルムアルデヒド水溶液からトリオキサンを製造する方法において、蒸留塔に30重量%～85重量%のホルムアルデヒド水溶液を供給し、蒸留塔下部または底部から抜き出した液を酸触媒の存在する反応槽へ導き反応槽から出てきたトリオキサンに富むホルムアルデヒド水溶液をトリオキサン蒸留塔中段部に循環することを特徴とするトリオキサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はホルムアルデヒドを原料としてトリオキサンを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

トリオキサンはホルムアルデヒドを酸触媒の存在下に加熱することにより生産される。この反応

は平衡反応であるので生成したトリオキサンを反応系から除去しなければ反応は進行しない。

一方、気液平衡上ではトリオキサンが気相中に富化されるため、一般に純粋なトリオキサンを製造する方法としては従来より30～70重量%のホルムアルデヒド水溶液を酸触媒の存在下に蒸留をして、トリオキサン20～55重量%、ホルムアルデヒド17～35重量%および水20～50重量%の組成の留出液を得た後、留出液を水に不溶ないしは難溶の溶剤で抽出し、この抽出液を精留してトリオキサンを分離する方法が用いられている。(特公昭41-6344号)

〔発明が解決すべき課題〕

しかしながら、これらの方法においては次のような欠点がある。すなわち、

- 1) ホルムアルデヒドからトリオキサンを生成する反応は平衡反応である。ホルムアルデヒド濃度を高くするほど反応液中のトリオキサン濃度は高くなるが、バラホルムアルデヒドが析出する等の問題があるため、平衡状態に於ける反応

液中のトリオキサン濃度は通常数パーセント以下である。このためにトリオキサンの合成効率を高めるためにトリオキサンを蒸気として反応系から取り出しており、トリオキサンを製造するのに多大なエネルギーを必要とする。

- 2) 触媒として硫酸などの均一触媒を使用する場合では、通常蒸留塔底部で反応を行わせると同時に加熱蒸発を行う。このため反応液中のトリオキサン濃度は平衡濃度に近づけるためには触媒濃度を非常に大きくとらなければならない、材質の腐食等の問題がある。
- 3) 固体酸触媒を使用する場合は蒸留塔底部へ反応槽循環液を戻しリボイラーを通してトリオキサンを蒸気として取り出す。このため効率を高めるために反応液中のトリオキサン濃度を平衡濃度に近づける必要があり多量の触媒を必要とし、また触媒充填槽のホルムアルデヒド水溶液の循環液量を大きくとらなければならない、反応槽での圧力損失が大きい。またホルムアルデヒド濃度が高くなったときにバラホルムアルデヒ

ド濃度を高くすることが可能である。すなわち、反応液から取り出すトリオキサンの蒸気組成を反応槽出口でのトリオキサン濃度の高い液との平衡組成で取り出すことが可能である。従って本発明により、トリオキサンを合成するのに必要なエネルギーを大幅に削減することが可能となった。

また本発明においては、反応液から蒸発するガス組成は蒸留塔底の液組成の影響が小さく、反応槽でのトリオキサンの濃度差を大きくとることができる。従って、均一触媒系の場合には、反応槽での滞留時間を大きくとることにより触媒濃度の低減が可能となり、腐蝕に対して有利となる。また固体酸触媒を用いた場合でも従来の方法のように反応槽循環量を多くとる必要がない。このため反応槽に於ける圧力損失を少なくできる。また触媒量当りのトリオキサンの合成量も多くなる。これに対し、蒸留塔底部に反応混合液を循環させる場合には、反応槽循環量をできる限り大きくしないと効率が悪く、反応槽での圧力損失が非常に大きくなる。

ド析出による反応槽の閉塞を起こし易い。

本発明の目的はこれらの欠点を克服し効率の良いトリオキサンの製造方法を提供することである。
(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、酸触媒の存在下にホルムアルデヒド水溶液からトリオキサンを製造する方法において、蒸留塔に30重量%～85重量%のホルムアルデヒド水溶液を供給し、蒸留塔缶出液を酸触媒の存在する反応槽へ導き反応槽から出てきたトリオキサンに富むホルムアルデヒド水溶液をトリオキサン蒸留塔中段部に循環することの特徴とする。

本発明では、蒸留塔下部または底部より抜きだした缶出液を反応槽へ導き、反応槽から得られた液を蒸留塔中段部に還流させるため、反応槽出口での高いトリオキサン濃度の反応液が蒸留塔中段に供給され、蒸留塔下部で蒸留塔底部からの蒸気により蒸留される。この為反応槽循環液供給段での蒸気組成は蒸留塔底部から反応槽循環液供給段までの間に十分な段数をとることにより蒸留塔底部の液組成の影響を受けず、蒸気中のトリオキサ

以上のよう、本発明の方法においては、

- 1) 生産性が高く、生産に要するエネルギーが少なくてよい。
- 2) 触媒濃度あるいは触媒量を低減できる。
- 3) 固体酸触媒を用いた場合に反応槽での圧損が少ない。

等の実用上有利な点が多い。

本発明に於て供給するホルムアルデヒド水溶液の濃度は30～85重量%、好ましくは60～75重量%であり、ホルムアルデヒド濃度が高いほどトリオキサン合成の効率が良くなるが、ホルムアルデヒド濃度が高くなるほどバラホルムアルデヒドの析出により装置の運転が困難となる。

本発明に用いられる酸触媒としては、硫酸、リン酸、ホウ酸、ヘテロポリ酸などの鉱酸、p-トルエンスルホン酸、1,5-ナフタリンジスルホン酸などの有機酸も使用できるが、無機及び有機の固体酸触媒が好適に使用される。

無機固体酸触媒としては、酸性白土、水素化粘土、シリカ、アルミナ、シリカマグネシア、アル

ミナボリア等の無機酸化物複合体、これらに硫酸、リン酸、ホウ酸などを含浸あるいは混合したもの、ニッケル、鉄、カドミウム、カリウムなどの金属の硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩などの無機酸の塩、これらをシリカゲル、ケイソウ土、炭化ケイ素などに含浸したもの、モンモリロナイト(H型)、T i -モンモリロナイトなどがある。

有機固体酸触媒としては、スルホン酸基、フルオロアルカンスルホン酸基等を有するイオン交換樹脂が例示される。

これらの触媒の使用量は特に限定されるものではないが通常触媒量が多くなる程、副生物が増加する傾向がある。反応槽での滞留時間は反応槽循環液供給段のトリオキサン濃度がほぼ平衡濃度に近い組成となるように設定され、通常2秒〜25分の滞留時間が好ましい。

本発明に於いて使用する蒸留塔は一般のパブルキャップ型、多孔板型、フレキシトレイ型の棚段塔及びラシヒリング、マクマホン等の充填塔を使用することができる。

実施例、比較例中の%は重量%を示す。

実施例 1

第1図に示した如き装置によりトリオキサンを製造した。

蒸留塔2としては内径30mmφのシーブトレイ40段を用いた。反応器6には触媒として強酸性イオン交換樹脂を120mlを充填し反応器出の溶液を蒸留塔の塔頂部より25段目に循環するようにした。反応槽入口部にホルムアルデヒド濃度64.8%の水溶液を56.0g/hrの速度で供給し、蒸発器4に於いてスチームで加熱した。このときの反応器の循環液量は1.4L/hrであり定常運転時の蒸留塔底部の液組成はホルムアルデヒド68.3%、トリオキサン2.7%であった。一方、経路8より得られた蒸気は冷却器9で凝縮させ、流路11より原料供給量に見合う分だけ系外へ抜き出し、残りを流路10より塔内に還流した。安定運転時の流路11からの抜き出し液のトリオキサン濃度は45.7%であり、ホルムアルデヒドのトリオキサンへの転化率は70.4%であった。また蒸留塔底の蒸発器を加

次に図面により本発明を説明する。

第1図は本発明の一態様を示すフローシートである。ホルムアルデヒド水溶液を流路1より蒸留塔2へ供給する。蒸留塔2の底部より抜き出したホルムアルデヒドに富んだ溶液は蒸発器4により一部気化し蒸留塔2の底部へ流路3を通して戻されると同時に流路5を通して反応槽6に於て酸触媒と接触させ流路7を通して蒸留塔2の中段部に供給する。

塔頂部より得られる蒸気を流路8より凝縮器9に導く。凝縮した液の一部は流路11より系外に抜き出し、残りは流路10を通して蒸留塔2へ還流される。

原料供給段および反応器循環液供給段の位置は特に限定されるものではないが供給する液の組成と蒸留塔内各段で予想される液組成により適宜決定する。

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明は実施例により限定されるものではない。

熱するために使用したスチームはトリオキサン1g当り5.9gであった。これらの結果より以下に示す比較例1に対して大幅な転化率とエネルギー使用量の向上が見られる。

比較例 1

第1図において反応器出の経路7を蒸留塔2の塔底部へ循環し、この循環液量を2.8L/hrとした。蒸留塔からの留出蒸気量を実施例1と同量となるように蒸発器4で炊きあげ、蒸留塔底部でのホルムアルデヒド濃度を実施例1と同じになるように原料の供給量を調節した。上記以外の条件を実施例1と同様にしトリオキサンの製造を行った。定常運転時の蒸留塔底部の液組成はホルムアルデヒド68.4%、トリオキサン3.2%であった。またこのときの原料供給量は50.9g/hrであった。流路11からの抜き出し液のトリオキサン濃度は33.1%であった。

定常運転時のトリオキサンの転化率は51.1%であり、また蒸留塔底の蒸発器を加熱するのに使用したスチームはトリオキサン1g当り8.9gであ

った。

(発明の効果)

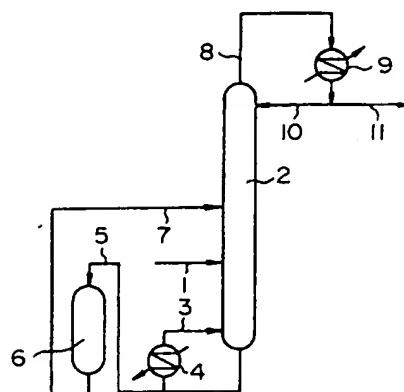
本発明においては、

- 1) 生産性が高く、生産に要するエネルギーが少なくてよい。
- 2) 触媒濃度あるいは触媒量を低減できる。
- 3) 固体酸触媒を用いた場合に反応槽での圧損が少ない。

等の実用上有利な点が多い。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1例を示すフローシートである。2は蒸留塔、4は蒸発器、6は反応槽、9は凝縮器を示す。



特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 渡 辺 一 雄

PTO 07-1883

Japanese Patent

Document No.03145485

Method of producing trioxane

[Toriokisan no seizou houshiki]

Asahi Kasei Corporation

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

January 2007

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : H03-145485
Document Type : Patent application publication
Language : Japanese
Inventor : Kondo, Masao; Morishita, Hirohisa
Applicant : Asahi Kasei Corporation
IPC :
Application Date : 1 November 1989
Publication Date : 20 June 1991
Foreign Language Title : Toriokisan no seizou houshiki
English Title : Method of producing trioxane

	(19) Japan Patent Office (JP)	(11) Patent Application Publication
	(12) Patent Abstracts of Japan (A)	H03-145485
(51) Int. Cl. ⁵	ID No. File Number	(43) Publication Date: 20 June 1991
C 07 D 323/06	7822-4C	

Examination: not yet requested Number of claims: 1 (Total of 4 pages)

(54) Title: Method of producing trioxane

(21) Application number: H01-283049

(22) Date of filing: 1 November 1989

(72) Inventor: Kondo, Masao; Asahi Kasei Corporation, 3-13-1
Ushiodoori, Kurashiki City, Okayama Prefecture

(72) Inventor: Morishita, Hirohisa; Asahi Kasei Corporation, 3-
13-1 Ushiodoori, Kurashiki City, Okayama Prefecture

(71) Applicant: Asahi Kasei Corporation, 1-2-6 Doujimahama, Kita-
ku, Osaka City, Osaka Prefecture

(74) Agent: Watanabe, Ichiro, Patent Attorney

Description of the Invention

1. Title of invention

Method of producing trioxane.

2. Scope of claims

1. In a method of producing trioxane from an aqueous formaldehyde solution, a method of producing trioxane that is characterized in that an aqueous formaldehyde solution with a concentration of 35% to 85% by weight is supplied to a distillation column, said solution is extracted from the lower part or bottom of said distillation column and is led into a reactor containing an acid catalyst, and said aqueous

formaldehyde solution that is rich in trioxane is recirculated through the middle stage of a trioxane distillation column.

3. Detailed description of the invention

Field of Industrial Application

The present invention relates to a method of producing trioxane using formaldehyde as the raw material.

Prior Art

Trioxane is produced by heating formaldehyde in the presence of an acid catalyst. because this reaction is an equilibrium reaction, the trioxane produced must be removed from the reaction system in order for the reaction to progress.

On the other hand, since in a gas-liquid equilibrium, trioxane is enriched in the gaseous phase, generally, the conventional method used to produce pure trioxane is to distill an aqueous formaldehyde solution with a concentration of 30% to 70% by weight, and after a distilled solution comprising 20% to 55% trioxane by weight, 17% to 35% formaldehyde by weight, and 20% to 50% water by weight has been obtained, to extract the distilled solution using a solvent insoluble or barely soluble in water, and to rectify the distilled solution to separate the trioxane.

(Tokkou S41-006344)

Problem to Be Solved by the Invention

However, these methods have the following disadvantages. That is,

1) The reaction that produces trioxane from formaldehyde is an equilibrium reaction. The concentration of trioxane in the reaction solution increases as the concentration of formaldehyde increases, but because of problems, such as cracking of the formaldehyde, the concentration of trioxane in the reaction solution at equilibrium is usually several percent or less.

- 781 -

For this reason, trioxane is extracted from the reaction system as a vapor to increase the efficiency of trioxane synthesis, but a very large amount of energy is required to produce the trioxane.

2) When a homogeneous catalyst, such as sulfuric acid, is used as the catalyst, generally, heating and evaporation is conducted simultaneously with causing a reaction at the bottom of the distillation column. For this reason, the temperature of the catalyst must be raised to an extremely high degree in order for the concentration of trioxane in the reaction solution to approach equilibrium and this causes problems such as material corrosion, etc.

3) When a solid acid catalyst is used, solution from the reactor is returned to the bottom of the distillation column and is passed through a reboiler, and the trioxane is extracted as a vapor. For this reason, a large amount of the catalyst is needed or the concentration of trioxane in the reaction solution to approach equilibrium and the volume of aqueous formaldehyde solution circulated through the catalyst replenishment bath must be large, so the loss of pressure in the reactor is large. In addition, when the concentration of the formaldehyde becomes large, it is easy for the reactor to become blocked as a result

of paraformaldehyde cracking.

An object off the present invention is to provide a method of producing trioxane that overcomes these disadvantages and that has good efficiency.

Means of Solving the Problem

The present invention is characterized in that, in a method of producing trioxane from an aqueous formaldehyde solution, an aqueous formaldehyde solution with a concentration of 35% to 85% by weight is supplied to a distillation column, said solution is extracted from the lower part or bottom of said distillation column and is led into a reactor containing an acid catalyst, and said aqueous formaldehyde solution that is rich in trioxane is recycled through the middle stage of a trioxane distillation column.

In the present invention, a solution drawn from the lower part or bottom of a distillation column is led to a reactor and the solution obtained from the reactor is recirculated to the middle stage of the distillation column. Thus, the reaction solution that has a high concentration of trioxane is supplied from the outlet of the reactor to the middle stage of the distillation column and is vaporized in the lower part of the distillation column by vapor from the bottom of the distillation column. For this reason, the composition of the vapor at the recirculation solution supply stage of the reactor is not affected by the

solution composition at the bottom of the distillation column as a result of a sufficient number of stages between the bottom of the distillation column and the recirculation solution supply stage of the reactor, and the concentration of trioxane in the vapor can be made higher. That is, it is possible to obtain a vapor composition of trioxane extracted from the reaction solution that is in equilibrium with the solution at the reactor outlet that has a high concentration of trioxane. Accordingly, with the present invention, it is possible to greatly reduce the amount of energy needed to synthesize trioxane.

Moreover, in the present invention, the composition of the gas vaporized from the reaction solution is little affected by the composition of the solution at the bottom of the distillation column and it is possible to obtain a high difference in concentration in the trioxane in the reactor. Accordingly, in the case of a homogeneous catalyst system, the concentration of the catalyst can be reduced increasing the retention time in the reactor and this is advantageous against corrosion. In addition, when a solid acid catalyst is used, it is not necessary to have a large circulating volume in the reactor as in methods according to the prior art. For this reason, the loss of pressure in the reactor can be made small. In contrast with this, when the reaction mixture solution is circulated to the bottom of the distillation column, efficiency is poor unless the reactor

circulating volume is made as large as possible and the loss of pressure in the reactor becomes extremely large.

As explained above, the method according to the present invention has the following practical advantages:

- 1) Productivity is high and the amount of energy needed for production is small,
- 2) The catalyst concentration or volume of catalyst can be reduced, and
- 3) When a solid acid catalyst is used, the loss of pressure in the reactor is low, etc.

In the present invention, the concentration of the aqueous formaldehyde solution is 30% to 85% by weight, preferably 60% to 75% by weight, and the efficiency of trioxane synthesis improves as the concentration of formaldehyde increases, but as the formaldehyde concentration increases, operation of the apparatus becomes difficult because of paraformaldehyde cracking.

For the acid catalyst used in the present invention, a mineral acid, such as sulfuric acid, phosphoric acid, boric acid, etc., or an organic acid, such as p-toluene sulfonic acid, 1,5-naphthalene disulphonic acid, etc., may be used, but the use of a solid inorganic or organic acid catalyst is preferred.

For the solid inorganic acid catalyst, an inorganic oxide complex, such as acid clay, hydrogenated clay, silica, alumina, silica-magnesium, alumina-boria, etc.; these materials

impregnated or mixed with sulfuric acid, phosphoric acid, boric acid, etc.; inorganic acid salts, such as sulfuric acid salts, phosphoric acid salts, boric acid salts, etc., of metals such as nickel, iron, cadmium, potassium, etc.; these materials impregnated in silica gel, diatomaceous soil, silicon carbide, etc.; montmorillonite (Type H), Ti-montmorillonite, etc., may be used.

- 782 -

Examples of the solid organic acid catalyst are ion exchange resins that have an sulfonic acid base, fluoroalkane sulfonic acid base, etc.

The amount of these catalysts used is not especially limited, but normally, there is a tendency for byproducts to increase as the amount of catalyst increases. The retention time in the reactor is set to a time that provides a composition in which the trioxane concentration in the reactor supply stage is close to the equilibrium concentration; usually a retention time of 2 to 2.5 seconds is preferred.

The distillation column used in the present invention may be a tray tower type, such as a single-stage bubble cap type, sieve tray type, flexitray type, etc., or a packed column type, such as a Raschig ring type, McMahon type, etc.

Next, the present invention is explained with reference to the drawing.

Figure 1 is a flow sheet that shows one state of the present invention. An aqueous formaldehyde solution is supplied through a flow pathway 1 to a distillation column 2. A solution rich in formaldehyde drawn from the bottom of the distillation column 2 is partially vaporized by an evaporator 4 and a portion is returned through a flow pathway 3 to the bottom the of the

distillation column 2, while the remainder is simultaneously supplied through a flow pathway 5 to a reactor 6 where it is brought into contact with a catalyst and is then supplied through a flow pathway 7 to the middle part of the distillation column 2.

A vapor obtained from the top part of the column is led through a flow pathway 8 to a condenser 9. A portion of the condensed liquid is extracted externally through a flow pathway 11 and the remainder is recirculated through a flow pathway 10 to the distillation column 2.

The positions of the raw material supply stage and the reactor-circulated solution supply stage are not especially limited, but should be decided appropriately from the composition of the supplied solution and the expected solution composition at each stage in the distillation column.

Embodiments

Next, the present invention is explained concretely using an embodiment, but the present invention is not limited by this embodiment. Percentages shown in the embodiment and comparative example represent percent by weight.

Embodiment 1

Trioxane was produced using an apparatus as shown in Fig. 1. For the distillation column 2, a forty-stage sieve tray column with an internal diameter of 30 mm was used. The reactor 6 was filled with 120 mL of a strongly acidic ion exchange resin as a

catalyst, and the solution exiting the reactor was circulated to the twenty-fifth stage from the top of the distillation column. An aqueous formaldehyde solution with a concentration of 64.8% was supplied to reactor inlet at a rate of 56.0 g/hr and was heated by steam in the evaporator 4. The solution volume circulating through the reactor at this time was 1.4 L/hr, and the composition of the solution at the bottom of the distillation column when steady state operation was reached was 68.3% formaldehyde and 2.7% trioxane. On the other hand, the vapor obtained from pathway 8 was condensed by a cooling apparatus 9 and an amount corresponding to the volume of raw material supplied was extracted externally through the flow pathway 11 and the remainder was circulated to the interior of the column through the flow pathway 10. the concentration of trioxane in the solution extracted from flow pathway 11 at steady state operation was 45.7%, and the conversion rate of formaldehyde to trioxane was 70.4%. Moreover, the steam used to heat the evaporator at the bottom of the distillation column was 5.9 g per gram of trioxane. From these results, a major improvement in conversion efficiency and amount of energy used can be seen compared to the comparative example below.

Comparative Example 1

The reactor outlet path 7 in Fig. 1 circulated to the bottom of the distillation column 2, and the circulated solution volume

was set at 2.8 L/hr. The temperature of the evaporator 4 was raised until the volume of vapor from the evaporator was the same as in Embodiment 1, and the amount of raw material supplied was adjusted until the formaldehyde concentration at the bottom of the distillation column was the same as in Embodiment 1. Conditions other than the aforementioned were set the same as in Embodiment 1 and trioxane production was conducted. The composition of the solution at the bottom of the distillation column at steady state operation was 68.4% formaldehyde and 3.2% trioxane. In addition, the volume of raw material supplied at this time was 50.9 g/hr. The trioxane concentration in the solution extracted from flow pathway 11 was 33.1%.

The conversion rate of trioxane at steady state operation was 51.1%, and the steam used to heat the evaporator at the bottom of the distillation column was 8.9 g per gram of trioxane.

Effect of the Invention

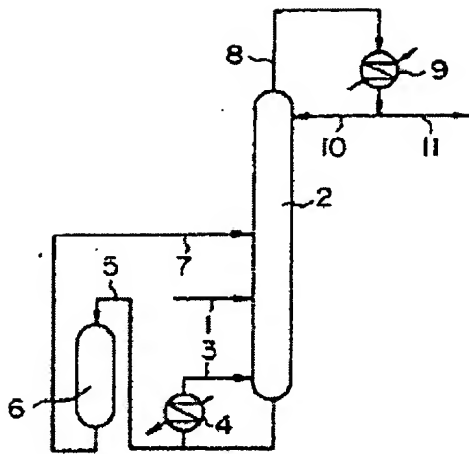
The present invention has the following practical advantages:

- 1) Productivity is high and the amount of energy needed for production is small,
- 2) The catalyst concentration of volume of catalyst can be reduced, and
- 3) When a solid acid catalyst is used, the loss of pressure in the reactor is low, etc.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a flow sheet showing an embodiment of the present invention. Here, 2 is a distillation column, 4 is an evaporator, 6 is a reactor, and 9 is a condenser.

Fig. 1



Patent applicant: Asahi Kasei Corporation

Agent: Watanabe, Ichiro

- 784 -